Ueber Derivate

der

Benzylaethylanilinsulfosäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

ANTON SEUCKER

aus Rüdesheim a. Rh.

Rüdesheim a. Rh.

Buch- und Steindruckerei Fischer & Metz

1895.

Ueber Derivate

der

Benzylaethylanilinsulfosäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Basel

von

ANTON SEUCKER

aus Rüdesheim a. Rh.

Rüdesheim a. Rh.

Buch- und Steindruckerei Fischer & Metz

1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0036

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde in dem chemischen Institut der Universität Basel ausgeführt

Es möge mir an dieser Stelle gestattet sein, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. **Nietzki** für den bewährten Rath, den er mir bei der Ausführung dieser Arbeit stets ertheilte, sowie Herrn Prof. **Piccard** für das rege Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Es ist für die alkylirten Anilinderivate characteristisch, dass sie fast ausschliesslich die einzigen sind, welche Nitrosoderivate liefern.

Zwar sind auch Nitrosoderivate des Benzols und Naphtalins dargestellt worden, aber diese sind so schwierig zu erhalten, dass eine nähere Kenntniss darüber fast noch vollständig fehlt.

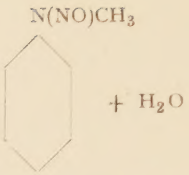
So erhielt z. B. Bamberger[1]) das Nitrosobenzol beim langsamen Erhitzen von Azoxybenzol neben Azobenzol und Anilin. Doch war die Ausbeute sehr gering.

Wie oben schon erwähnt liefern also die alkylirten Anilinderivate viel leichter Nitrosoverbindungen. Hierbei unterscheidet man zwei Klassen.

Die secundären Basen liefern mit salpetriger Säure Körper, in welchem die NO Gruppe mit einem Stickstoffatom vereinigt ist, das an ein Kohlenstoffatom des Benzolkerns gebunden ist.

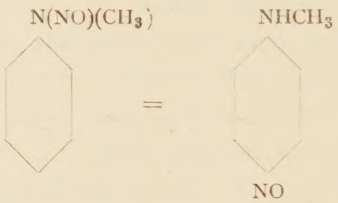
+ NOOH =

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XXVII. 1182.

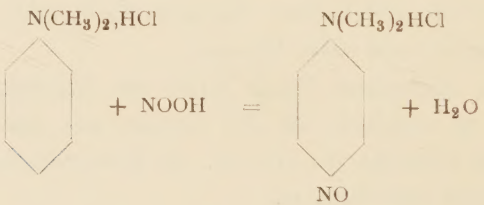


Diese Klasse von Körpern führt nach O. N. Witt den Namen „Nitrosamine". Bei der Reduction liefern sie Hydrazine.

Digerirt man diese Nitrosamine mit alkoholischer Salzsäure so entstehen nach O. Fischer und Hepp[1]) Verwandte des Nitrosodimethylanilins, indem die Nitrosogruppe in den Kern wandert:



Die tertiären Basen dagegen liefern mit salpetriger Säure eigentliche Nitrosoverbindungen, welche die Nitrosogruppe an einen Benzolkern gebunden enthalten z. B.:



Die NO Gruppe geht hierbei in die para Stellung zur Amidogruppe.

Diese Körper gehen im Gegensatz zu den Nitrosaminen bei der Reduction in Amidoverbindungen über: (Diamine.)

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. XIX. 2991. 1247.

Aehnlich wie diese Basen liefert auch das Dimethylmetaamidophenol Nitrosoderivate, während auf die tertiären Toluidine salpetrige Säure nicht einwirkt.

P. Friedländer führte in das Monoaethylanilin einen Benzylrest ein und zwar durch Erwärmen von Benzylanilin und Jodaethyl auf 100°.

Aus einem englischen Patent der Firma Kern und Sandoz wurde nun bekannt, dass sich dieses Benzylaethylanilin leicht sulfuriren lässt, wobei die Sulfogruppe in die Seitenkette, den Benzylrest, geht und dass diese Sulfosäure sich ganz ähnlich wie Dimethylanilin verhalte.

Die Technik hat hieraus schon verschiedentlich Nutzen gezogen durch Darstellung von Farbstoffen.

Die Sulfosäure lässt sich z. B. mit grosser Leichtigkeit mit aromatischen Aldehyden zu Leukoverbindungen condensiren, welche bei der Oxydation in Farbstoffe übergehen.

Ganz analog wie die Benzylaethylanilinsulfosäure verhält sich auch die Methylverbindung.

Da bis jetzt nun eine wissenschaftliche Untersuchung der Derivate der Sulfosäure noch nicht vorlag, so suchte ich in vorliegender Arbeit einen Beitrag zur Kenntniss einiger Derivate der Benzylaethylanilinsulfosäure zu liefern.

Bevor ich jedoch auf die neu dargestellten Körper übergehe, will ich vorher noch die Darstellungsweise der Sulfosäure kurz erwähnen.

Darstellung der Benzylaethylanilinsulfosäure.

$$CH_2 - N - C_2H_5$$

$$HSO_3$$

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 50 gr. Benzylaethylanilin in die vierfache Menge rauchender Schwefelsäure, welche ungefähr 20% Anhydrid enthielt, langsam und unter gutem Umschütteln eingetragen und auf dem Wasserbade erwärmt.

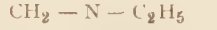
Mit dem Erwärmen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe mit Ammoniak versetzt kein Oel mehr abschied. Die Flüssigkeit wurde jetzt erkalten gelassen, in Eiswasser gegossen und mit einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron die überschüssige Säure abgestumpft.

Sobald ein Theil der Schwefelsäure durch Soda neutralisirt ist, fällt schon die Sulfosäure aus.

Anfangs scheidet sie sich als Oel ab, auf weiteren Zusatz von Soda aber und bei gutem Umrühren geht schliesslich die ölige Masse in den festen Zustand über. Nach einigem Stehen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, und auf dem Wasserbade getrocknet.

Die Sulfosäure ist in kaltem Wasser äusserst wenig löslich, dagegen löst sie sich leicht in heissem Wasser und beim Erkalten scheidet sie sich in Form von weissen Krystallen ab.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Benzylaethylanilinsulfosäure.



Wie aus dem englischen Patent der Firma Kern und Sandoz hervorgeht, soll sich diese Benzylaethylanilinsulfosäure ganz analog wie das Dimethylanilin verhalten. Es wurde daher versucht, in diese Sulfosäure eine Nitrosogruppe einzuführen.

Zur Darstellung der Nitrosoverbindung wurden 20 gr. der Benzylaethylanilinsulfosäure in 250 ccm. Wasser und 20 gr. Salzsäure (32%) unter Erwärmen gelöst. Die so erhaltene klare Lösung wurde erkalten gelassen und dann bei fortwährendem guten Kühlen die berechnete Menge Natriumnitrit allmählich und unter stetem Schütteln zugegeben.

Sofort bei dem Zusatz von Natriumnitrit färbt sich die Flüssigkeit rothgelb, anfangs entsteht kein Niederschlag, erst nach einigem Stehen scheidet sich ein hellgelber flockiger Körper aus, dessen Ausfällung auf Zusatz von Kochsalz noch vervollständigt werden kann.

Der Niederschlag wurde jetzt abgesaugt, mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. In kaltem Wasser ist der neue Körper sehr wenig löslich, dagegen desto leichter in heissem. Da er in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich ist, oder doch aus denselben in krystallinischer Form sich nicht abschied, so wurde er auf folgende Art analysenrein erhalten:

Das Nitrosoproduct löst sich sehr leicht in verdünnter Natronlauge und fällt auf Zusatz von verdünnter Salzsäure als Krystallpulver wieder aus. Nach mehrmaliger Wiederholung dieser Prozedur, wurde mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschen und bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Eine Prüfung auf Natron ergab, dass der Körper vollständig frei davon war.

Die Analyse wurde mit der bei 100° getrockneten Substanz ausgeführt und ergab folgende Resultate:

I. 0,1825 gr. Substanz lieferten
0,3736 gr. Kohlensäure und
0,0879 gr. Wasser;

II. 0,1570 gr. Substanz lieferten
bei 736 mm Druck und 21°
13 ccm. Stickstoff;

III. 0,1123 gr. Substanz lieferten
0,0820 gr. reinen schwefelsauren Baryt.

Berechnet für: $C_{15}H_{16}N_2SO_4$	Gefunden:
C. = 56,25%	55,83%
H. = 5,00%	5,35%
N. = 8,75%	9,35%
S. = 10,00%	10,03%
O. = 20,00%	—
100,00%	

Reduction der Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure.

$$CH_2 - N - C_2H_5$$

$$HSO_3 \qquad NH_2HCl$$

Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure lässt sich mit Zinnchlorür, Zinn und Salzsäure leicht reduziren. Auf folgende Art wurde das Reductionsproduct erhalten:

20 gr. Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure wurden in eine mässig verdünnte salzsaure Zinnchlorürlösung, welche metallisches Zinn enthielt in kleinen Portionen eingetragen. Die Nitrosoverbindung löste sich hierbei unter Erwärmen auf und die Flüssigkeit schien nach beendeter Reaction nahezu farblos.

War die Lösung nicht zu stark verdünnt, so schied sich das Zinndoppelsalz der Amidobenzylaethylanilinsulfosäure als grauweisser Niederschlag aus. Der ausgeschiedene Körper wurde nun unter Erwärmen wieder gelöst, von dem ungelöst gebliebenen metallischen Zinn abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. In das verdünnte Filtrat wurde alsdann solange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis er deutlich durch den Geruch wahrgenommen werden konnte.

Es wurde nun von dem Schwefelzinn abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Da durch Einleiten von Salzsäuregas in das von Zinn befreite Filtrat

der Körper nicht erhalten werden konnte, so dampfte ich das Filtrat etwas ein, wobei das salzsaure Salz der Amidobenzylaethylanilinsulfosäure sich als weisser Niederschlag ausschied.

Dieser wurde zur weiteren Reinigung in warmem Wasser wieder gelöst. Auf Zusatz eines Gemisches von Alkohol und Aether fiel der Körper in schön weissen Krystallen aus.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wurde die Substanz mehrere Tage im Exsiccator über Aetzkalk und Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die ausgeführten Bestimmungen bestätigen, dass in der That ein salzsaures Salz vorlag:

I. 0,1018 gr. Substanz lieferten
0,0429 gr. Chlorsilber;

II. 0,1184 gr. Substanz lieferten
bei 748 mm Druck und 21°
8,30 ccm. Stickstoff.

Berechnet für: $C_{15}H_{18}N_2SO_3HCl$	Gefunden:
Cl. = 10,36%	10,43%
N. = 8,17%	8,08%

Nitrobenzylaethylanilinsulfosäure.

$$CH_2 - N - C_2H_5$$

HSO_3 NO_2

Versetzt man die Benzylaethylanilinsulfosäure mit concentrirter Salpetersäure (spec. Gew. 1,48), so löst sich die Sulfosäure leicht auf.

Der gebildete Nitrokörper fiel jedoch beim Vermischen mit Wasser nicht aus, erst auf Zusatz von Kalilauge schied sich ein gelber Niederschlag ab. Hat man dabei etwas gekühlt, und die Flüssigkeit nicht zu warm werden lassen, so kann der Nitrokörper sofort in krystallinischer Form erhalten werden, während im andern Falle das Product schmierig ausfällt.

Die Substanz löst sich sehr leicht in Wasser, dagegen ist sie in Alkohol, Aether, Eisessig und andern indifferenten Lösungsmitteln unlöslich. Da der Körper auf keine Weise krystallinisch erhalten werden konnte, so suchte ich auf folgende Art zu einem reinen Product zu gelangen:

Die mit Kalilauge gefällte und gut abgespresste Suhstanz wurde in wenig concentrirter Salzsäure gelöst, wobei das sich bildende Chlorkalium zurückblieb. Es wurde von diesem abfiltrirt, mit Salzsäure nachgewaschen

und das Filtrat stark verdünnt. Setzte ich jetzt zu diesem Filtrat Alkali, so schied sich schon beim theilweise Uebersättigen der Lösung nach einigem Stehen der Körper in grossen goldglänzenden Krystallen ab.

Diese wurden abfiltrirt, gut abgepresst und bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet. Die ausgeführte Kalibestimmung ergab, dass kein Kalisalz vorlag, sondern nur Kali von Verunreinigungen herrührte.

Ferner ergaben die ausgeführten Stickstoffbestimmungen, dass ein Mononitrokörper vorhanden sei. Da diese Bestimmungen aber keine befriedigende Resultate lieferten, so stellte ich ein Salz dar und zwar das Baryumsalz, auf folgende Weise:

Die im vorhergehenden erhaltene Substanz wurde in Wasser gelöst und die klare Lösung mit Chlorbaryum versetzt. Sofort schied sich ein voluminöser gelbgrüner Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. In heissem Wasser ist der Körper leicht löslich, und kann aus der Lösung auch krystallinisch erhalten werden. Beim Erkalten krystallisirte der Körper in feinen gelben Nädelchen aus.

Nach vielmaligem Umkrystallisiren konnte ein reines Product erhalten werden. Dieses wurde nun bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen.

Die ausgeführten Bestimmungen ergaben, dass ein Baryumsalz der Nitrobenzylaethylanilinsulfosäure vorlag von folgender Formel:

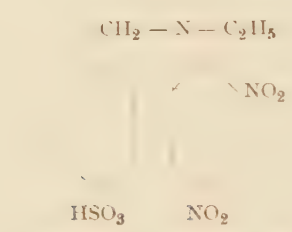
$$CH_2 - N - C_2H_5$$

$$baSO_3 \qquad NO_2$$

I. 0,2205 gr. Substanz lieferten
0,3602 gr. Kohlensäure und
0,0799 gr. Wasser;
II. 0,1710 gr. Substanz lieferten
bei 744 mm Druck und 19° C
10,4 ccm. Stickstoff;
III. 0,2850 gr. Substanz lieferten
0,1629 gr. schwefelsauren Baryt;
IV. 0,1986 gr. Substanz lieferten
0,0586 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet für: $(C_{15}H_{15}N_2SO_5)ba$		Gefunden:
C.	= 44,61%	44,55%
H.	= 3,72%	4,02%
N.	= 6,94%	7,01%
S.	= 7,93%	7,86%
Ba.	= 16,97%	17,33%
O.	= 19,83%	—
	100,00%	

Dinitrobenzylaethylanilinsulfosäure.



Da ein einfaches Auflösen der Benzylaethylanilinsulfosäure in concentrirter Salpetersäure zu einem Mononitroderivat führte, so lag die Vermuthung nahe, dass durch Erwärmen der Sulfosäure mit Salpetersäure ein höher nitrirtes Product erhalten werden könnte. Zu diesem Zwecke wurden 20 gr. Benzylaethylanilinsulfosäure in concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1,40 gelöst, und die Lösung etwas erwärmt. Nach einiger Zeit fing die Reaction an, unter Entwicklung rother Dämpfe. Sofort wie dieses eintrat wurde die Flüssigkeit mit kaltem Wasser versetzt, wobei ein gelber flockiger Niederschlag ausfiel.

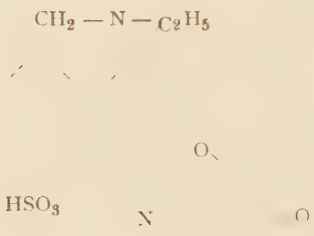
Nach einigem Stehen, wobei sich noch mehr von dem Körper ausschied, wurde abfiltrirt und mit kleinen Mengen kalten Wassers ausgewaschen. Das Product ist in viel kaltem Wasser etwas löslich, dagegen leicht in heissem, aus dessen Lösung es beim Erkalten in schönen gelben Nädelchen ausfällt. Ebenso leicht löslich ist es auch in Alkohol aus dessen Lösung es ebenfalls krystallinisch erhalten werden konnte, nur ist hierbei die Ausbeute geringer, da der Körper auch in kaltem Alkohol ziemlich leicht sich löst.

Zur Reindarstellung wurde er daher aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die Substanz wurde jetzt bei 100° getrocknet und dann der Analyse unterworfen, wobei es sich zeigte, dass er mit einem halben Molekül Krystallwasser krystallisirte.

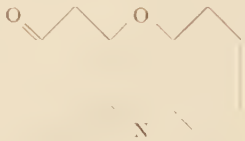
I. 0,1579 gr. Substanz lieferten
0,2675 gr. Kohlensäure und
0,0661 gr. Wasser;
II. 0,1463 gr. Substanz lieferten
bei 742 mm Druck und 21°
14 ccm. Stickstoff;
III. 0,1640 gr. Substanz lieferten
0,1018 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet für: $C_{15}H_{15}N_3SO_7+\frac{1}{2}aq$	Gefunden:
C. = 46,16%	46,19%
H. = 4,10%	4,65%
N. = 10,77%	10,87%
S. = 8,21%	8,52%
O. = 30,76%	—
100,00%	

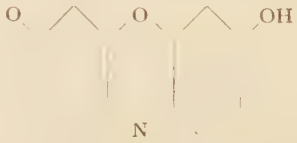
Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure und Resorcin.



Der Farbstoff, dessen Dartellung ich in Folgendem beschreiben werde, ist schon durch ein Patent der Firma Bayer in Elberfeld bekannt geworden. Er gehört in Klasse der Chinonimidfarbstoffe und zwar speziell zu den Oxazonen, Körper dessen einfachstes Glied folgendes ist:

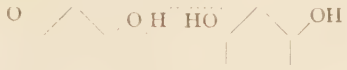


In diese Gruppe gehören hauptsächlich die von Weselsky entdeckten Resorcinfarbstoffe:



Dieser Körper bildet sich, wenn man Resorcin in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit salpetriger Säure erhitzt.

Eine weitere Bildungsweise ist die aus Nitrosophenol, sowie Chlorchinonimid und Resorcin einerseits und aus Nitrosoresorcin und Phenol andererseits.

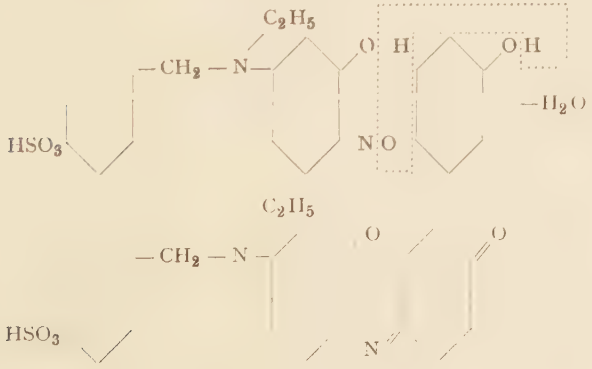


Nitrosoresorcin. Resorcin.

Zur Darstellung des Farbstoffs aus Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure und Resorcin verfuhr ich nun folgendermassen:

20 gr. Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure werden mit 7 gr. Resorcin in circa 1½ Liter heissem Wasser gelöst und diese Lösung auf dem Wasserbade erwärmt. Nach längerem Einwirken nimmt die Flüssigkeit eine blaue violette Farbe an. Es wurde nun etwa zwei Stunden weiter erhitzt, nach welcher Zeit die Farbstoffbildung vollendet ist. Beim Erkalten fiel ein Theil des Farbstoffes schon aus, während der andere mit Kochsalz vollständig zur Ausfällung gebracht wurde.

Der Vorgang der Farbstoffbildung werde durch folgendes Schema veranschaulicht:



Der mit Kochsalz gefallte Niederschlag wurde nun abfiltrirt und mit Wasser gut ausgewaschen.

Der so erhaltene Farbstoff ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Eisessig, Anilin, dagegen sehr leicht in Alkalien und zwar mit prachtig blauvioletter Farbe. Säuren fällen ihn aus dieser Lösung wieder aus.

Da er auf keine Weise in krystallinischer Form erhalten werden konnte, so wurde er durch mehrmaliges Ausfällen mit Salzsäure aus seiner Lösung in Alkalien rein erhalten.

Der ausgewaschene Niederschlag wurde bei 100° dann bei 120° und schliesslich bei 130° getrocknet, und dann der Analyse unterworfen, wobei es sich zeigte, dass er ein Molekül Wasser enthielt. Ein Versuch, den Farbstoff höher als 130° zu trocknen, schlug fehl.

Die Analyse wurde mit der bei 130° getrockneten Substanz ausgeführt. Ich erhielt dabei folgende Resultate:

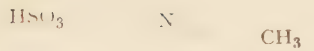
I. 0,1354 gr. Substanz lieferten
0,2900 gr. Kohlensäure und
0,0573 gr. Wasser;

II. 0,1802 gr. Substanz lieferten
bei 740 mm Druck und 19°
10,4 ccm Stickstoff;

III. 0,1250 gr. Substanz lieferten
0,0686 gr. reinen schwefelsauren Baryt.

Berechnet für: $C_{21}H_{18}N_2SO_5+aq$		Gefunden:
C. =	58,88%	58,42%
H. =	4,67%	4,71%
N. =	6,54%	6,63%
S. =	7,48%	7,54%
O. =	22,43%	—
	100,00%	

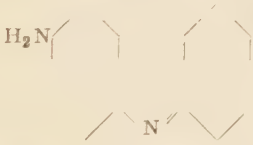
Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure und Toluylendiamin (1. 2. 4.)



Durch Vermischen molekularer Lösungen von salzsaurem Nitrosodimethylanilin und Toluylendiamin (1 : 2 : 4) erhielt Witt einen blauen Farbstoff, den er Toluylenblau nannte, und welcher in die Klasse der Indamine gehört.

Die Bildung dieser Farbstoffe beobachtete Nietzki im Jahre 1877 bei der gemeinsamen Oxydation von Paradiaminen mit Monaminen, für welche er später auch den Namen Indamine vorschlug.

Das einfachste Indamin hat folgende Constitution:



Bezugnehmend auf das von Witt entdeckte Toluylenblau versuchte ich auch durch Einwirkung von

Nitrosobenzylaethylanilinsulfosaure auf Toluyendiamin (1 : 2 : 4) zu einem Farbstoff zu kommen. Diese Voraussetzung bestätigte sich. Vermischt man die Lösungen von 20 gr. Nitrosobenzylaethylanilinsulfosaure in $^3/_4$ Liter heissen Wassers und die molekulare Menge Toluylendiamin in 250 ccm Wasser nach dem Erkalten, so tritt sofort eine intensiv grüne Färbung ein.

Es wurde nun stehen gelassen und das Gemisch von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen ging die grüne Farbe in eine tiefblaue über und aus der Lösung schied sich ein Theil des Farbstoffes als kupferfarbiges Pulver aus. Auf Zusatz von Kochsalz wurde aller Farbstoff gefällt.

Die Ausbeute ist hierbei sehr gut.

Mit Säuren färbt der Farbstoff sich roth. Es muss daher bei seiner oben beschriebenen Darstellung jede Spur von Säuren vermieden werden. In kaltem Wasser ist er vollständig unlöslich, dagegen löst er sich etwas in heissem. Ferner ist er unlöslich in Benzol und Toluol, während er in heissem Eisessig und heissem verdünnten Alkohol sich mit schön blauer Farbe leicht löst. Beim Erkalten fällt er aus den Lösungen der beiden letztgenannten Lösungsmittel in kleinen kupferglänzenden Nädelchen aus.

Nachdem er mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt worden, wurden die Krystalle bei 100° getrocknet und der Analyse unterworfen, wobei ich folgende Resultate erhielt:

I. 0,1418 gr. Substanz lieferten
0,3221 gr. Kohlensäure und
0,0740 gr. Wasser;

II. 0,1456 gr. Substanz lieferten
bei 743 mm Druck und 20° C
17,4 ccm. Stickstoff;

III. 0,2187 gr. Substanz lieferten
0,1269 gr. schwefelsauren Baryt.

Berechnet für: $C_{22}H_{24}N_4SO_3$		Gefunden:
C.	= 62,27%	61,95%
H.	= 5,66%	5,79%
N.	= 13,20%	13,76%
S.	= 7,55%	7,95%
O.	= 11,32%	—
	100,00%	

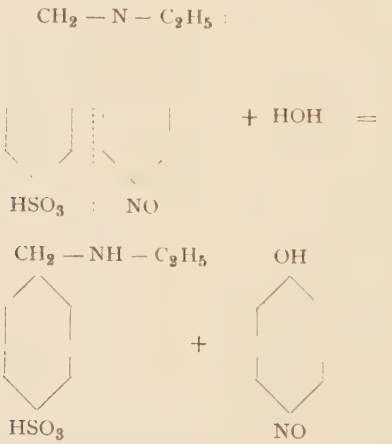
— — —

Spaltung der Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure mit Kalilauge.

Erhitzt man das Nitrosodimethylanilin mit verdunnter Alkalilauge, so spaltet es sich in Nitrosophenol und Dimethylamin. Von dieser Thatsache ausgehend, versuchte ich die Nitrosoverbindung der Benzylaethylanilinsulfosäure auf eben diese Art zu spalten.

Ich sollte dabei Nitrosophenol einerseits und Benzylaethylaminsulfosäure andererseits erhalten.

Der Vorgang möge durch folgendes Schema veranschaulicht werden:



Um diese Spaltungsproducte zu erhalten, wurden 20 gr. Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure in kochende verdünnte Natronlauge langsam eingetragen. Der Körper löst sich leicht auf und die gelbe Farbe der Flüssigkeit

geht in kurzer Zeit in rothgelb über. Sowie der Farbenumschlag eingetreten war, wurde mit dem Erhitzen unterbrochen und dann erkalten gelassen, nach dem Erkalten mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgezogen. Beim Verdunsten der aetherischen Lösung schieden sich farblose Blättchen ab, welche sich an der Luft allmählich bräunten. Hieraus konnte man schon den Schluss ziehen, dass der ausgeschiedene Körper Nitrosophenol sei. Die Reactionen die mit dem Körper noch angestellt wurden, stellten das Vorhandensein von Nitrosophenol ausser Frage.

1. Beim Erhitzen verpufft die Substanz.
2. Bei der Oxydation mit Ferridcyankalium in alkalischer Lösung scheidet sich ein gelber Niederschlag, para-Nitrophenol, aus.
3. Beim Einwirken von concentrirter Schwefelsäure und Phenol gibt der Körper die Liebermannsche Farbenreaction.

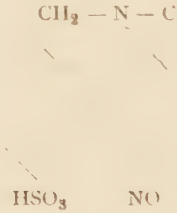
Der andere Theil der Spaltung die Benzylaethylaminsulfosäure konnte dagegen nicht erhalten werden.

Ich nahm daher die Spaltung mit Baryt vor, um die Sulfosäure als Baryumsalz zu erhalten.

Aber auch hier wurde immer nur das Nitrosophenol erhalten, während die Sulfosäure auf keine Weise gefasst werden konnte.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Benzylaethylanilinsulfosäure erhält man die Nitroso-benzylaethylanilinsulfosäure.

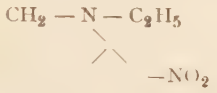


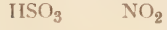
2. Durch Reduction der Nitrosoverbindung mit Zinn und Salzsäure erhält man das salzsaure Salz der Amidobenzylaethylanilinsulfosäure

3. Durch Lösen der Sulfosäure in concentrirter Salpetersäure entsteht ein Mononitroderivat.

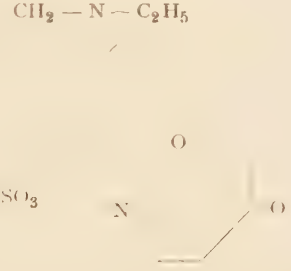
4. Durch Zusatz von Chlorbaryum zur Lösung des Nitroproductes entsteht das Baryumsalz.

5. Durch gelindes Erwärmen der Sulfosäure mit Salpetersäure und Fällen mit Wasser kommt man zu einem Dinitroproduct.

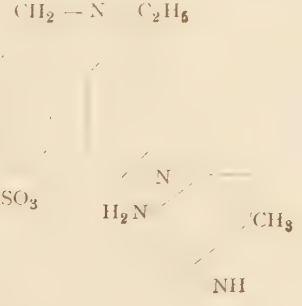




6. Durch Einwirken von Resorcin auf Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure entsteht der Farbstoff.



7. Durch Einwirken von Toluylendiamin (1 : 2 : 4) auf Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure entsteht der Farbstoff.



8. Eine Condensation der Nitrosoverbindung mit Anilin führte zu keinem Resultate.

9. Bei der Spaltung der Nitrosobenzylaethylanilinsulfosäure mit Alkalilauge tritt Spaltung ein, wobei aber nur das Nitrosophenol erhalten wurde.